

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009746 A1(51) 国際特許分類: C10M 137/02, 141/10,
169/06 // (C10M 141/10, 135:18) (C10M 169/06, 115:08)
(C10M 137/02, 169:06) (C10M 117/02, 137:02), C10N
10:02, 30:06, 30:08, 50:10横浜市 中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kana-
gawa (JP). 八木下 和宏 (YAGISHITA, Kazuhiko) [JP/JP];
〒231-0815 神奈川県 横浜市 中区千鳥町8番地 新日本
石油株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009409

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.);
〒104-0061 東京都 中央区 銀座一丁目10番6号 銀座
ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

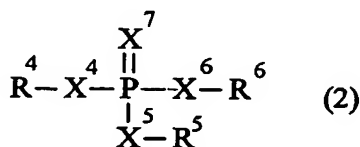
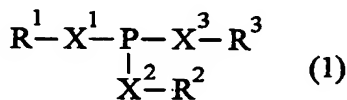
(30) 優先権データ:
特願2002-215726 2002 年 7 月 24 日 (24.07.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石
油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP];
〒105-8412 東京都 港区 西新橋一丁目3番12号 Tokyo
(JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木下 広嗣 (KI-
NOSHITA, Hirotsugu) [JP/JP]; 〒105-8412 東京都 港区
西新橋一丁目3番12号 新日本石油株式会社内
Tokyo (JP). 野村 宗市 (NOMURA, Souichi) [JP/JP]; 〒
231-0815 神奈川県 横浜市 中区千鳥町8番地 新日本石
油株式会社内 Kanagawa (JP). 荒井 孝 (ARAI, Takashi)
[JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県 横浜市 中区千鳥町8番
地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 坂本 清美
(SAKAMOTO, Kiyomi) [JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GREASE COMPOSITION

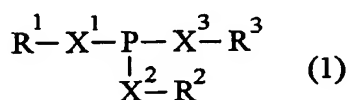
(54) 発明の名称: グリース組成物

(57) Abstract: A grease composition which comprises a lube base oil and incor-
porated therein (A) 2 to 30 wt.% thickener and (B) 0.1 to 10 wt.% at least one
compound selected from the group consisting of phosphorus compounds repre-
sented by the following general formulae (1) and (2) and metal salts or amine salts
of the compounds, the amounts being based on the whole composition. (1) [In the
formula (1), X¹, X², and X³ each represents oxygen or sulfur, provided that at least
two of X¹, X², and X³ are oxygen; and R¹, R², and R³ each represents hydrogen or
a C₁₋₃₀ hydrocarbon group.] (2) [In the formula (2), X⁴, X⁵, X⁶ and X⁷ each rep-
resents oxygen or sulfur, provided that at least three of X⁴, X⁵, X⁶ and X⁷ are oxygen;
and R⁴, R⁵, and R⁶ each represents hydrogen or a C₁₋₃₀ hydrocarbon group.]

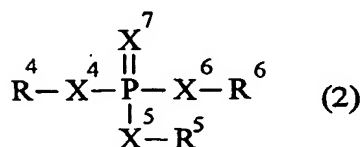


(57) 要約:

潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) 増ちょう剤 2 ～ 30 質量%と、(B) 下記一般式 (1) 又は (2) で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0.1 ～ 10 質量%とを配合してなるグリース組成物。



[式 (1) 中、 X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^1 、 X^2 又は X^3 の少なくとも 2 つは酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を表す]



[式 (2) 中、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 はそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^4 、 X^5 、 X^6 又は X^7 の少なくとも 3 つは酸素原子であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を表す。]

明細書

グリース組成物

技術分野

【０００１】 本発明はグリース組成物に関する。

5 背景技術

【０００２】 等速ギヤ、変速ギヤ、玉軸受、ころ軸受等の機械部品においては、通常、潤滑剤としてグリースが使用される。

10 【０００３】 これらの機械部品を構成する部材の多くは金属製であるが、金属同士が接触して摩擦が生じると、当該接触部分に発熱、摩耗等が起こり、その結果、グリースあるいは機械部品そのものの寿命が短くなる。そこで、金属同士の摩擦を低減するために、潤滑剤には摩擦低減剤等の各種添加剤が配合される。

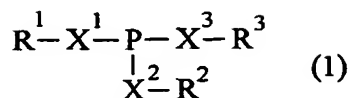
発明の開示

15 【０００４】 しかし、近年、上記機械部品の高性能化、小型軽量化に伴いその使用条件は厳しくなっており、金属同士の接触による摩擦が生じやすくなっている。このような機械部品にあつては、摩擦低減剤が添加された従来のグリースを用いても十分な摩擦低減効果が得られないことがある。

【０００５】 また、グリースを充填した機械部品がより高温下で使用されることが多くなっている。従って、高温下においても高い摩擦低減効果が得られるグリースが強く望まれている。

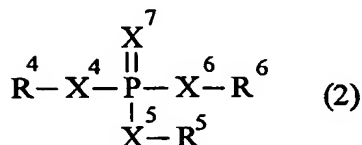
20 【０００６】 本発明は、上記従来技術の有する課題について鑑みてなされたものであり、高温下であっても十分に高い摩擦低減効果を得ることが可能なグリース組成物を提供することを目的とする。

25 【０００７】 上記課題を解決するために、本発明のグリース組成物は、潤滑油基油に、組成物全量基準で、(A) 増ちょう剤 2～30 質量%と、(B) 下記一般式 (1) 又は (2) で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0.1～10 質量%とを配合してなることを特徴とする。



〔式（１）中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^1 、 X^2 又は X^3 の少なくとも２つは酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1

5 ～30の炭化水素基を表す〕



〔式（２）中、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は同一でも異なってもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^4 、 X^5 、 X^6 又は X^7 の少なくとも３つは酸素原子であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～30の炭化水素基を表す。〕

10

【0008】 本発明によれば、潤滑油基油に、（Ａ）増ちょう剤、（Ｂ）上記一般式（１）又は（２）で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物をそれぞれ所定量配合することによって、摩擦低減効果が十分に高く、また、高温下であってもその摩擦低減効果が高水準に維持されるグリース組成物が実現される。従って、等速ギヤ等の機械部品を高速化、小型軽量化した場合、あるいはこれらの機械部品を高温下で使用する場合であっても、金属同士の摩擦による発熱や摩耗を防止してグリースや機械部品の寿命を十分に長くすることができる。

15

【0009】 本発明のグリース組成物は、好ましくは、有機モリブデン化合物を更に含有する。

20

【0010】 また、本発明のグリース組成物においては、（Ａ）増ちょう剤がリチウム石けんであることが好ましい。

【0011】 また、本発明のグリース組成物においては、（Ａ）増ちょう剤がウレア系増ちょう剤であることが好ましく、下記一般式（３）で表されるウレア系増

ちょう剤であることがより好ましい。



5 [式(3)中、A及びBは同一でも異なってもよく、それぞれ $-NHR^8$ 、 $-NR^9R^{10}$ 又は $-OR^{11}$ で表される基(R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異な
5 ってもよく、それぞれ炭素数6～20の炭化水素基を表す)を表し、 R^7 は2
価の炭化水素基を表す。]

【0012】 また、本発明のグリース組成物においては、一般式(1)で表され
且つ X^1 、 X^2 及び X^3 がいずれも酸素原子である化合物並びに一般式(2)で表さ
れ且つ X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 がいずれも酸素原子である化合物から選ばれる少な
くとも1種を含有することが好ましい。なお、この場合、(B)成分には、 $X^1 \sim X$
10 7 がいずれも酸素原子である化合物の他に、 $X^1 \sim X^7$ の1個が硫黄原子であり残り
が酸素原子である化合物を含んでいてもよいが、(B)成分は $X^1 \sim X^7$ がいずれも
酸素原子である化合物のみで構成されることが好ましい。

図面の簡単な説明

15 【0013】 図1A及び図1Bはそれぞれ摩擦試験に用いた試験片を示す斜視図
及び上面図である。

発明を実施するための最良の形態

【0014】 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

20 【0015】 本発明のグリース組成物に使用される潤滑油基油としては、鉱油及
び／又は合成油が挙げられる。

【0016】 かかる鉱油としては、例えば石油精製業の潤滑油製造プロセスで通
常行われている方法により得られるもの、より具体的には、原油を常圧蒸留及び減
圧蒸留して得られた潤滑油留分を溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、
接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理などの処理を1つ以上行って精製し
25 たものが挙げられる。

【0017】 また、合成油の具体例としては、ポリブテン、1-オクテンオリゴ
マー、1-デセンオリゴマー等のポリ α -オレフィン又はこれらの水素化物；ジト

リデシルグルタレート、ジ２－エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ３－エチルヘキシルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール２－エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネートなどのポリオールエステル；アルキルナフタレン；アルキルベンゼン、ポリオキシアルキレングリコール；ポリフェニルエーテル；ジアルキルジフェニルエーテル；シリコン油；又はこれらの混合物が挙げられる。

【００１８】 これらの潤滑油基油の１００℃での動粘度は、好ましくは２～４０ mm^2/s であり、より好ましくは３～２０ mm^2/s である。また、基油の粘度指数は好ましくは９０以上であり、より好ましくは１００以上である。

【００１９】 本発明においては、上記の潤滑油基油に、（Ａ）増ちょう剤、（Ｂ）上記一般式（１）又は（２）で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物がそれぞれ所定量配合される。以下、場合によりこれらの成分を（Ａ）成分、（Ｂ）成分という。

【００２０】 （Ａ）増ちょう剤としては特に制限されないが、例えば、石けん系増ちょうが好ましく使用される。石けん系増ちょう剤を使用することにより、機械部品の損傷防止効果を高めることができる。

【００２１】 石けん系増ちょう剤としては、具体的には、ナトリウム石けん、カルシウム石けん、アルミニウム石けん、リチウム石けん等が挙げられるが、これらの中でも、耐水性及び熱安定性の点からリチウム石けんが好ましい。リチウム石けんとしては、例えば、リチウムステアレート、リチウム－１２－ヒドロキシステアレート等が挙げられる。

【００２２】 また、（Ａ）増ちょう剤の好ましい例としては、ウレア系増ちょう剤が挙げられる。ウレア系増ちょう剤を使用することにより、機械部品の損傷防止効果を高めることができる。

【００２３】 ウレア系増ちょう剤としては、例えば、ジウレア化合物、トリウレア化合物、テトラウレア化合物、ポリウレア化合物（ジウレア化合物、トリウレア

化合物、テトラウレア化合物は除く)等のウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物等のウレタン化合物又はこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でも、ジウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物、ジウレタン化合物又はこれらの混合物が好ましい。

5 【0024】 ウレア系増ちょう剤の好ましい例は、下記式(3)：



で表すことができる。なお、一般式(3)で表される化合物は、ジウレア化合物、ウレア・ウレタン化合物及びジウレタン化合物を包含するものである。

10 【0025】 式(3)中、A及びBは同一でも異なってもよく、それぞれ NHR^8 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 又は $-\text{OR}^{11}$ で表される基を表す。ここで、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数6～20の炭化水素基を表す。

15 【0026】 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} で表される炭化水素基としては、例えば、直鎖又は分枝状のアルキル基、直鎖又は分枝状のアルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。より具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基などの直鎖又は分枝状のアルキル基；ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、エイコセニル基等の直鎖又は分枝状のアルケニル基；シクロヘキシル基；メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、1-メチル-3-プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アミルシクロヘキシル基、アミルメチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ヘプチルシクロヘキシル基、オクチルシクロヘキシル基、

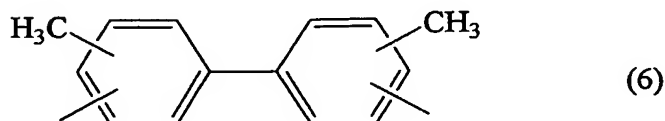
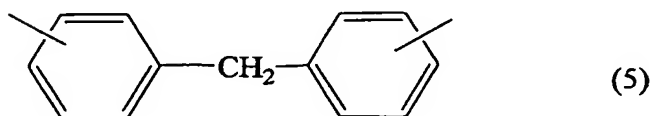
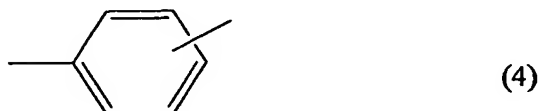
20

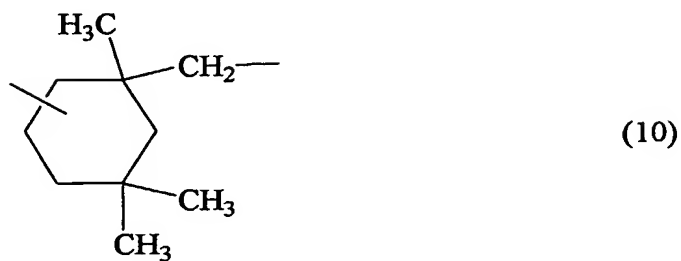
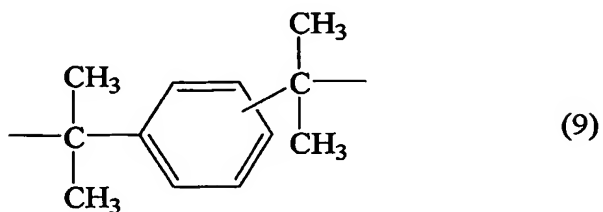
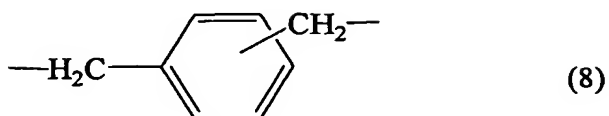
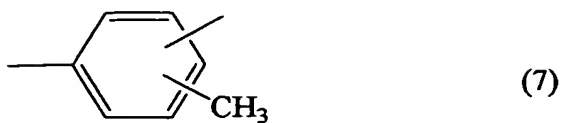
25

ル基、ノニルシクロヘキシル基、デシルシクロヘキシル基、ウンデシルシクロヘキシル基、ドデシルシクロヘキシル基、トリデシルシクロヘキシル基、テトラデシルシクロヘキシル基等のアルキルシクロヘキシル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；トルイル基、エチルフェニル基、キシリル基、プロピルフェニル基、クメニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、ジメチルナフチル基、プロピルナフチル基等のアルキルアリール基；ベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基などのアリールアルキル基等が挙げられる、これらの中でもシクロヘキシル基、オクタデシル基及びトルイル基が特に好ましい。

【0027】 式(3)中の R^7 は2価の炭化水素基を表す。かかる2価の炭化水素基としては、具体的には、直鎖又は分枝状のアルキレン基、直鎖又は分枝状のアルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、アリーールアルキレン基等が挙げられる。 R^7 で表される2価の炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～20、より好ましくは6～15である。

【0028】 R^7 で表される2価の炭化水素基の好ましい例としては、エチレン基、2,2-ジメチル-4-メチルヘキシレン基、並びに下記式(4)～(13)で表される基が挙げられ、中でも式(5)、(7)で表される基が好ましい。





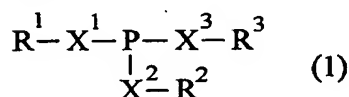
【0029】 式(3)で表される化合物は、例えば、 $\text{OCN}-\text{R}^7-\text{NCO}$ で表されるジイソシアネートと、 R^8NH_2 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{NH}$ 又は R^{11}OH で表される化合物もしくはこれらの混合物とを、基油中、 $10\sim 200^\circ\text{C}$ で反応させることにより

得られる。なお、原料化合物を表す式中の R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ式(3)中の R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} と同義である。

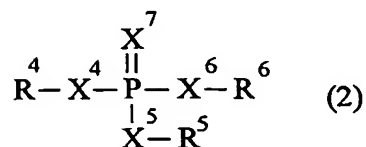
【0030】 また、(A)増ちょう剤として、ベントン、シリカゲル等を使用してもよい。

- 5 【0031】 本発明のグリース組成物において、(A)成分の配合割合は、組成物全量基準で2～30質量%である。増ちょう剤の配合割合が2質量%未満であると、増ちょう剤の添加効果が不十分となり、グリース組成物を十分にグリース状にすることができなくなる。同様の理由から、(A)成分の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。また、(A)成分の配合割合が30質量%を超えると、グリース組成物が過剰に硬くなって十分な潤滑性能を得ることができなくなる。同様の理由から、増ちょう剤の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

- 15 【0032】 本発明のグリース組成物における(B)成分は、下記一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。



- 20 [式(1)中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^1 、 X^2 又は X^3 の少なくとも2つは酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す]



[式(2)中、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は同一でも異なってもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^4 、 X^5 、 X^6 又は X^7 の少なくとも3つは酸素原

子であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。]

【0033】 $R^1 \sim R^6$ で表される炭素数1～30の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。

【0034】 上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0035】 上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）が挙げられる。

【0036】 上記アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）が挙げられる。

【0037】 上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、

トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）が挙げられる。

【0038】 上記アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）が挙げられる。

【0039】 上記 $R^1 \sim R^6$ で表される炭素数1～30の炭化水素基は、炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～24のアリール基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数3～18のアルキル基、更に好ましくは炭素数4～12のアルキル基である。

【0040】 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、1～3個が上記炭化水素基であることが好ましく、1～2個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。

【0041】 また、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は上記炭化水素基を表すが、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち、1～3個が上記炭化水素基であることが好ましく、1～2個が上記炭化水素基であることがより好ましく、2個が上記炭化水素基であることがさらに好ましい。

【0042】 一般式（1）で表されるリン化合物において、 $X^1 \sim X^3$ のうちの少なくとも2つは酸素原子であることが必要であるが、 $X^1 \sim X^3$ の全てが酸素原子であることが好ましい。

【0043】 また、一般式（2）で表されるリン化合物において、 $X^4 \sim X^7$ のうちの少なくとも3つは酸素原子であることが必要であるが、 $X^4 \sim X^7$ の全てが酸素原子であることが好ましい。

【0044】 一般式(1)で表されるリン化合物としては、例えば、亜リン酸、モノチオ亜リン酸；上記炭素数1～30の炭化水素基を1つ有する亜リン酸モノエステル、モノチオ亜リン酸モノエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を2つ有する亜リン酸ジエステル、モノチオ亜リン酸ジエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を3つ有する亜リン酸トリエステル、モノチオ亜リン酸トリエステル；及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステルが好ましく、亜リン酸ジエステルがより好ましい。

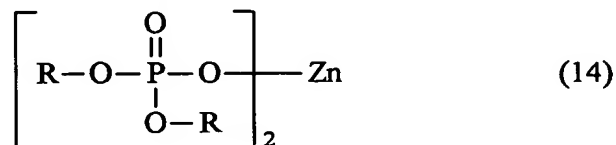
【0045】 また、一般式(2)で表されるリン化合物としては、例えば、リン酸、モノチオリン酸；上記炭素数1～30の炭化水素基を1つ有するリン酸モノエステル、モノチオリン酸モノエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を2つ有するリン酸ジエステル、モノチオリン酸ジエステル；上記炭素数1～30の炭化水素基を3つ有するリン酸トリエステル、モノチオリン酸トリエステル；及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルが好ましく、リン酸ジエステルがより好ましい。

【0046】 一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物の塩としては、当該リン化合物の酸性水素の一部又は全部を中和した塩が挙げられる。このようなリン化合物の塩は、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩化物等の金属塩基、アンモニア、炭素数1～30の炭化水素基又はヒドロキシル基含有炭化水素基のみを分子中に有するアミン化合物等の窒素化合物をリン化合物に作用させることにより得ることができる。

【0047】 上記金属塩基における金属としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン等の重金属等が挙げられる。これらの中ではカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属及び亜鉛が好ましい。

【0048】 上記リン化合物の金属塩は、金属の価数やリン化合物のOH基あるいはSH基の数に応じその構造が異なり、従ってその構造については何ら限定され

ないが、例えば、酸化亜鉛 1 mol とリン酸ジエステル (OH 基が 1 つ) 2 mol を反応させた場合、下記式 (14) で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。



- 5 【0049】 また、例えば、酸化亜鉛 1 mol とリン酸モノエステル (OH 基が 2 つ) 1 mol とを反応させた場合、下記式 (15) で表される構造の化合物が主成分として得られると考えられるが、ポリマー化した分子も存在していると考えられる。



- 10 【0050】 上記窒素化合物としては、例えば、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。より具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジヘプタデシルアミン、ジ
15 オクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、及びプロピルブチルアミン等の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基 (これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい) を有するアルキルアミン ;
- 20

【0051】 エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン、及びオレイルアミン等の炭素数2～30のアルケニル基（これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルケニルアミン；メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ヘキサノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン、ノナノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン、及びプロパノールブタノールアミン等の炭素数1～30のアルカノール基（これらのアルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルカノールアミン；

【0052】 メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミン等の炭素数1～30のアルキレン基を有するアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン；ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアリルテトラエチレンペンタミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数8～20のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物やN-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の複素環化合物；これらの化合物のアルキレンオキシド付加物；及びこれらの混合物等が例示できる。

【0053】 これらの窒素化合物の中でも、デシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン及びステアリルアミン等の炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪族アミン（これらは直鎖状でも分枝状でもよい）が好ましい。

【0054】 本発明において、(B)成分としては、上記一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物の金属塩又はアミン塩が好ましく、当該リン化合物の金属塩がより好ましい。(B)成分としてこれらの化合物を用いることで、より高い摩擦

低減効果が得られる傾向にある。

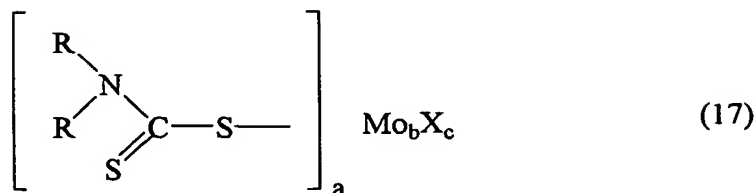
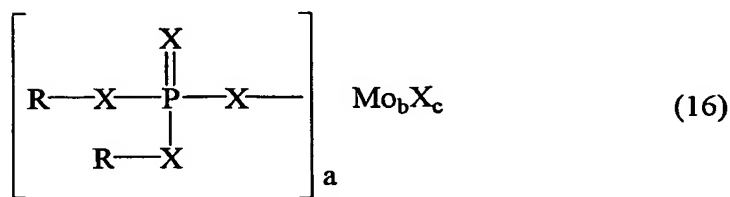
【0055】 また、熱安定性の点からは、一般式(2)で表されるリン化合物及びその塩が好ましい。

【0056】 これらの(B)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0057】 (B)成分の配合割合は、組成物全量基準で0.1～10質量%である。(B)成分の配合割合が0.1質量%未満であると、十分な摩擦低減効果が得られず、特に高温下において、機械部品を構成する金属製部材同士の摩擦を低減することができなくなる。同様の理由から、(B)成分の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上である。また、(B)成分の配合割合が10質量%を超えても、配合割合に見合うだけのさらなる摩擦低減効果は得られない。同様の理由から、(B)成分の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0058】 本発明のグリース組成物は、潤滑油基油に上記(A)成分及び(B)成分を配合してなるものであるが、これらの成分に加えて有機モリブデン化合物をさらに配合してもよい。

【0059】 本発明で用いられる有機モリブデン化合物としては、例えば下記一般式(16)で表されるリン酸又はチオリン酸エステルの誘導体、下記一般式(17)で表されるジチオカルバミン酸エステルの誘導体が挙げられる。



【0060】 一般式(16)及び(17)において、Rは同一でも異なっていて

もよく、それぞれ炭素数 1 以上の炭化水素基を表し、c 個の X は同一でも異なってもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、a、b、c はそれぞれ 1～6 の整数を表す。

【0061】 上記式 (16) 及び (17) において R で表される炭化水素基としては、例えば、炭素数 1～24 のアルキル基、炭素数 5～7 のシクロアルキル基、炭素数 6～11 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6～18 のアリール基、炭素数 7～24 のアルキルアリール基及び炭素数 7～12 のアリールアルキル基が挙げられる。

【0062】 上記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基 (すべての分枝異性体を含む)、ブチル基 (すべての分枝異性体を含む)、ペンチル基 (すべての分枝異性体を含む)、ヘキシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ヘプチル基 (すべての分枝異性体を含む)、オクチル基 (すべての分枝異性体を含む)、ノニル基 (すべての分枝異性体を含む)、デシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ウンデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ドデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、トリデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、テトラデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ペンタデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ヘキサデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ヘプタデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、オクタデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ノナデシル基 (すべての分枝異性体を含む)、イコシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ヘンイコシル基 (すべての分枝異性体を含む)、ドコシル基 (すべての分枝異性体を含む)、トリコシル基 (すべての分枝異性体を含む)、テトラコシル基 (すべての分枝異性体を含む) 等が挙げられる。

【0063】 上記シクロアルキル基としては、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

【0064】 上記アルキルシクロアルキル基としては、具体的には、メチルシクロペンチル基 (すべての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基 (すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロペンチル基 (すべての置換異性体を含む)、ブ

ロピルシクロペンチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルエチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、トリメチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、ブチルシクロペンチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルプロピルシクロペンチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、ジエチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルエチルシクロペンチル基（すべての置換異性体を含む）、メチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、エチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、プロピルシクロヘキシル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルエチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、トリメチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、ブチルシクロヘキシル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルプロピルシクロヘキシル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、ジエチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルエチルシクロヘキシル基（すべての置換異性体を含む）、メチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、エチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、プロピルシクロヘプチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルエチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、トリメチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、ブチルシクロヘプチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、メチルプロピルシクロヘプチル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）、ジエチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）、ジメチルエチルシクロヘプチル基（すべての置換異性体を含む）等が挙げられる。

【0065】 上記アリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0066】 上記アルキルアリール基としては、具体的には、トリル基（すべての置換異性体を含む）、キシリル基（すべての置換異性体を含む）、エチルフェニル基（すべての置換異性体を含む）、プロピルフェニル基（すべての分枝異性体、置換異性体を含む）等が挙げられる。

換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、デシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ウンデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ドデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、トリデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、テトラデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペンタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)等が挙げられる。

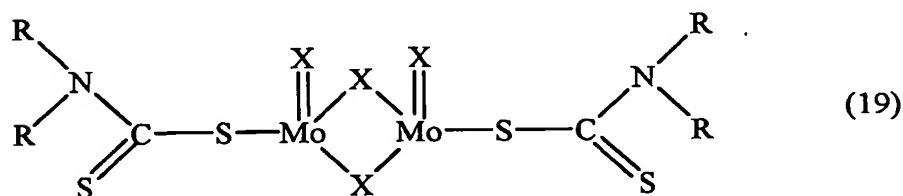
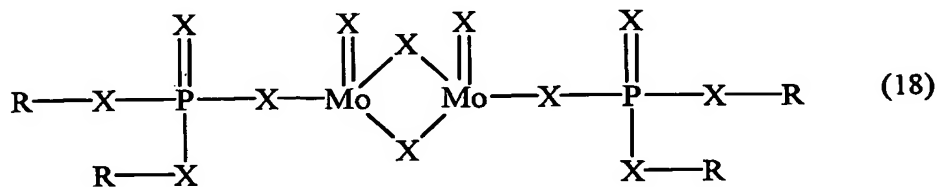
【0067】 上記アリーールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基(すべての分枝異性体を含む)、フェニルブチル基(すべての分枝異性体を含む)などが挙げられる。

【0068】 上記一般式(16)、(17)で表される化合物としては、具体的には、モリブデンフォスフェート、モリブデンチオフォスフェート、モリブデンジチオフォスフェート、モリブデンジチオカーバメート等が挙げられる。

【0069】 下記一般式(16)で表されるリン酸又はチオリン酸エステルの誘導体、及び下記一般式(17)で表されるジチオカルバミン酸エステルの誘導体は、通常リン酸エステル、チオリン酸エステル、ジチオカルバミン酸エステルと無機モリブデン化合物(三酸化モリブデン、モリブデン酸又はその塩など)を、必要に応

じ硫黄源と共に、反応させて得られる化合物である。

【0070】 なお、モリブデンは種々の価数を取り得るため、通常、上記反応により得られる化合物は混合物である。この中でも、最も典型的な化合物としては、下記式(18)及び(19)で表される化合物が挙げられる。



【0071】 本発明においては、有機モリブデン化合物としては、上記一般式(16)、(17)で表される化合物のいずれか一方のみを用いてもよく、また、両者を混合して用いてもよいが、熱安定性の点からは、一般式(16)で表される化合物が好ましい。一般式(16)で表される化合物を配合することによって、特に、本発明のグリース組成物を軸受用グリースとして用いる場合に優れた熱安定性を得ることができる。

【0072】 有機モリブデン化合物の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上である。当該配合割合が0.1質量%未満であると、有機モリブデン化合物の配合によるさらなる摩擦低減効果が得られない傾向にある。また、有機モリブデン化合物の配合割合は、組成物全量基準で、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。当該配合割合が20質量%を超えると、配合割合に見合うだけの摩擦低減効果の向上が認められない傾向にある。

【0073】 さらに、本発明のグリース組成物においては、その性質を損ねることがない限り、さらに性能を向上させるために必要に応じて固体潤滑剤、極圧剤、

酸化防止剤、油性剤、さび止め剤、粘度指数向上剤等を配合することができる。

【0074】 固体潤滑剤としては、具体的には、黒鉛、フッ化黒鉛、ポリテトラフロエチレン、二硫化モリブデン、硫化アンチモン、アルカリ（土類）金属ホウ酸塩等が挙げられる。

5 【0075】 極圧剤としては、具体的には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛、ジアルキルジチカルバミン酸亜鉛、ジアリールジチオカルバミン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物、ジハイドロカルビルポリサルファイド、硫化エステル、チアゾール化合物、チアジアゾール化合物等の硫黄含有化合物等が挙げられる。

10 【0076】 酸化防止剤としては、具体的には、2、6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2、6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール等のフェノール系化合物；ジアルキルジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、*p*-アルキルフェニル- α -ナフチルアミン等のアミン系化合物；硫黄系化合物；フェノチアジン系化合物等が挙げられる。

15 【0077】 油性剤としては、具体的には、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン等のアミン類；ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコール類；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸類；ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル等の脂肪酸エステル類；ラウリルアミド、ミリスチルアミド、パルミチルアミド、ステアリルアミド、オレイルアミド等のアミド類；油脂等が挙げられる。

20 【0078】 さび止め剤としては、具体的には、金属石けん類；ソルビタン脂肪酸エステルなどの多価アルコール部分エステル類；アミン類；リン酸；リン酸塩等が挙げられる。

25 【0079】 粘度指数向上剤としては、具体的には、ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリスチレン等が挙げられる。

【0080】 本発明のグリース組成物は、例えば、潤滑油基油に（A）成分、（B）成分、あるいはさらに有機モリブデン化合物やその他の添加剤を添加して攪拌・混合し、ロールミル等を通すことによって得ることができる。また、潤滑油基油に（A）成分の原料を予め添加して溶融し、これらを攪拌・混合して潤滑油基油中で（A）成分を調製した後、（B）成分、あるいはさらに有機モリブデン化合物やその他の添加剤を添加して攪拌混合し、ロールミル等を通すことによっても、本発明のグリース組成物を得ることができる。

【0081】 上記構成を有する本発明のグリース組成物は、摩擦低減効果が十分に高く、また、その摩擦低減効果を高温下が高水準に維持されるものである。従って、等速ギヤ、変速ギヤ等のギヤ用グリース、玉軸受、ころ軸受等の軸受用グリース、製鉄設備用グリース等として非常に有用であり、等速ジョイント、無断変速機用軸受、自動車・鉄道車両用軸受等のグリースとして特に好ましく用いられる。

【実施例】

【0082】 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例1～12、比較例1～24】

【0083】 潤滑油基油として、実施例1～3、比較例1～3及び比較例13～15ではポリ- α -オレフィン（40℃での動粘度：48 mm²/s）、実施例4～12、比較例4～12及び比較例16～24では鉱油（40℃での動粘度：100 mm²/s）、をそれぞれ用い、以下の手順に従ってグリース組成物を調製した。

【0084】 実施例1～9、比較例1～9及び比較例13～21では、潤滑油基油にジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート（MDI）を加えて加熱溶解したものと、潤滑油基油にシクロヘキシルアミンあるいはさらにステアリルアルコールを加えて加熱溶解したものとを用意して、MDI、シクロヘキシルアミン及びステアリルアルコールが表1～4に示すモル比となるように両者を混合した。次いで、生成したゲル状物質に、以下に示す添加剤を表1～4に示す配合割合で配合し、混合物を攪拌した後でロールミルに通して目的のグリース組成物を得た。

【0085】 また、実施例10～12、比較例10～12及び比較例22～24では、潤滑油基油に12-ヒドロキシステアリン酸リチウム塩を加えて加熱溶解し、冷却後、以下に示す添加剤を表2～4に示す配合割合で配合した。その混合物を撹拌した後でロールミルに通し、目的のグリース組成物を得た。

5 添加剤

Zn P : ジ (n-ブチル) リン酸亜鉛 (リン含有量 : 13.2 質量%、硫黄含有量 : 0 質量%、亜鉛含有量 : 13.0 質量%)

Mo DTC : モリブデンジオクチルジチオカーバメート

Mo DTP : モリブデンジオクチルジチオフォスフェート

10 Zn DTP : 亜鉛ジペンチルジチオフォスフェート。

【0086】 [摩擦試験]

【0087】 実施例1～12及び比較例1～24のグリース組成物を用い、以下の手順で摩擦試験を行った。

15 【0088】 図1A及び図1Bはそれぞれ摩擦試験に用いた試験片を示す斜視図及び上面図である。図示の通り、下ディスク1 ($\phi 24\text{ mm} \times 7.9\text{ mm}$) の中央部に形成されたニードルホルダー2 ($14\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$) 内にグリース組成物1gを充填した後、このニードルホルダー2にニードル ($\phi 3\text{ mm} \times 13.8\text{ mm}$) を3本収容し、その上に上ディスク4 ($\phi 20\text{ mm} \times 13\text{ mm}$) を配置した。そして、下ディスク1上面の中心Oを通り上ディスク4の摺動方向に垂直な直線 l_1 と、中心Oを通りニードル3の長手方向に平行な直線 l_2 とのなす角 θ [deg] (ニードルセット角) が30degとなるようにこれらの試験片をSRV摩擦試験機にセットした。この試験機において、温度条件を80℃、150℃の2条件として、周波数40Hz、振幅3mm、荷重1000Nで摩擦試験を行った。試験開始から10分後の摩擦係数を表1～4に示す。

20

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
増ちよう剤	原料比 [mol]									
	MDI	1	1	1	1	1	1	5	5	5
	シクロヘキシルアミン	2	2	2	2	2	2	8	8	8
	ステアリルアルコール	-	-	-	-	-	-	2	2	2
	12-ヒドロキシステアリン酸リチウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
基油	配合割合 [質量%]	15	15	15	15	15	15	8	8	8
	鉱油 [質量%]	-	-	-	83	81	81	90	88	88
	PAO [質量%]	83	81	81	-	-	-	-	-	-
	ZnP [質量%]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
添加剤	MoDTC [質量%]	-	2	-	-	2	-	-	2	-
	MoDTP [質量%]	-	-	2	-	-	2	-	-	2
	摩擦係数	0.055	0.045	0.040	0.055	0.045	0.040	0.055	0.045	0.040
摩擦試験		0.055	0.045	0.045	0.055	0.045	0.045	0.055	0.045	0.045

表 2

				実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	原料比 [mol]	MDI										
増ちょう剤		シクロヘキシルアミン		-	-	-	1	1	1	1	1	1
		ステアリルアルコール		-	-	-	2	2	2	2	2	2
		12-ヒドロキシステアリン酸リチウム	使用	使用	使用	-	-	-	-	-	-	-
基油	配合割合 [質量%]		10	10	10	15	15	15	15	15	15	15
	鉱油 [質量%]		88	86	86	-	-	-	-	85	83	83
	PAO [質量%]		-	-	-	85	83	83	-	-	-	-
添加剤	ZnP [質量%]		2	2	2	-	-	-	-	-	-	-
	MoDTC [質量%]		-	2	-	-	2	-	-	-	2	-
	MoDTP [質量%]		-	-	2	-	-	2	-	-	-	2
摩擦試験	摩擦係数	80°C	0.055	0.045	0.040	0.180	0.050	0.055	0.190	0.050	0.055	
		150°C	0.055	0.045	0.045	0.230	0.120	0.160	0.230	0.120	0.160	

表 3

			比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
増ちょう剤	原料比 [mol]	MDI	5	5	5	-	-	-	1	1	1
		シクロヘキシルアミン	8	8	8	-	-	-	2	2	2
		ステアリルアルコール	2	2	2	-	-	-	-	-	-
	12-ヒドロキステアリン酸リナム		-	-	-	使用	使用	使用	-	-	-
	配合割合 [質量%]		8	8	8	10	10	10	15	15	15
基油	鉱油 [質量%]		92	90	90	90	88	88	-	-	-
	PAO [質量%]		-	-	-	-	-	-	83	81	81
	ZnP [質量%]		-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤	MoDTC [質量%]		-	2	-	-	2	-	-	2	-
	MoDTP [質量%]		-	-	2	-	-	2	-	-	2
	ZnDTP [質量%]		-	-	-	-	-	-	2	2	2
			-	-	-	-	-	-	-	-	-
摩擦試験	摩擦係数	80°C	0.185	0.050	0.055	0.180	0.055	0.055	0.050	0.045	0.040
		150°C	0.235	0.130	0.165	0.225	0.125	0.230	0.195	0.090	0.130

表 4

		比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24
増ちょう剤	原料比 [mol]	MDI	1	1	5	5	5	-	-	-
		シクロヘキシルアミン	2	2	8	8	8	-	-	-
		ステアリルアルコール	-	-	2	2	2	-	-	-
	12-ヒドロキシステアリン酸リチウム	-	-	-	-	-	-	使用	使用	使用
基油	配合割合 [質量%]	15	15	15	8	8	8	10	10	10
	鉱油 [質量%]	83	81	81	90	88	88	88	86	86
	PAO [質量%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ZnP [質量%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剤	MoDTC [質量%]	-	2	-	-	2	-	-	2	-
	MoDTP [質量%]	-	-	2	-	-	2	-	-	2
	ZnDTP [質量%]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		0.050	0.045	0.040	0.050	0.045	0.040	0.050	0.045	0.040
摩擦試験	摩擦係数	0.190	0.085	0.130	0.185	0.090	0.135	0.190	0.085	0.135
		80℃								
		150℃								

【0089】 表1、2に示すように、実施例1～12のグリース組成物を用いた場合は、80℃、150℃のいずれの温度条件下でも十分に低い摩擦係数を示し、高水準の摩擦低減効果が得られた。また、有機モリブデン化合物をさらに配合した実施例2、3、5、6、8、9、11、12のグリース組成物を用いた場合は、摩擦低減効果を一層高めることができた。

【0090】 これに対して、比較例1～24のグリース組成物を用いた場合は、特に150℃における摩擦係数が低く、高温下での摩擦特性が不十分であった。
産業上の利用可能性

【0091】 以上説明した通り、本発明によれば、摩擦低減効果が十分に高く、また、その摩擦低減効果を高温下が高水準に維持されるグリース組成物が実現される。従って、等速ギヤ等の機械部品を高速化、小型軽量化した場合、あるいはこれらの機械部品を高温下で使用する場合であっても、金属同士の摩擦による発熱や摩耗を防止してグリースや機械部品の寿命を十分に長くすることができる。

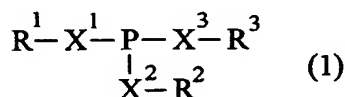
請求の範囲

1. 潤滑油基油に、組成物全量基準で、

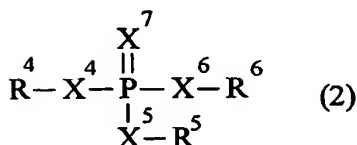
(A) 増ちょう剤 2～30 質量%と、

(B) 下記一般式 (1) 又は (2) で表されるリン化合物及びそれらの金属塩又はアミン塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物 0.1～10 質量%と

を配合してなるグリース組成物。



[式 (1) 中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^1 、 X^2 又は X^3 の少なくとも 2 つは酸素原子であり、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を表す]



[式 (2) 中、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は同一でも異なってもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^4 、 X^5 、 X^6 又は X^7 の少なくとも 3 つは酸素原子であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1～30 の炭化水素基を表す。]

2. 有機モリブデン化合物を更に含有する、請求項 1 に記載のグリース組成物。

3. 前記増ちょう剤がリチウム石けんである、請求項 1 に記載のグリース組成物。

4. 前記増ちょう剤がウレア系増ちょう剤である、請求項 1 に記載のグリース組成物。

5. 前記増ちょう剤が下記一般式 (3) で表されるウレア系増ちょう剤であ

る、請求項 1 に記載のグリース組成物。



5 [式 (3) 中、A 及び B は同一でも異なってもよく、それぞれ $-NHR^8$ 、 $-NR^9R^{10}$ 又は $-OR^{11}$ で表される基 (R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 6 ～ 20 の炭化水素基を表す) を表し、 R^7 は 2 価の炭化水素基を表す。]

10 6. 前記一般式 (1) で表され且つ X^1 、 X^2 及び X^3 がいずれも酸素原子である化合物並びに前記一般式 (2) で表され且つ X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 がいずれも酸素原子である化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 に記載のグリース組成物。

図1A

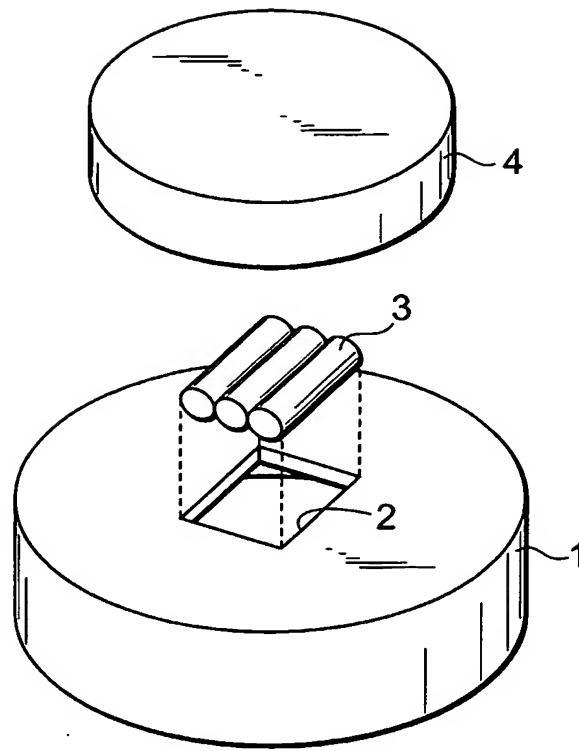
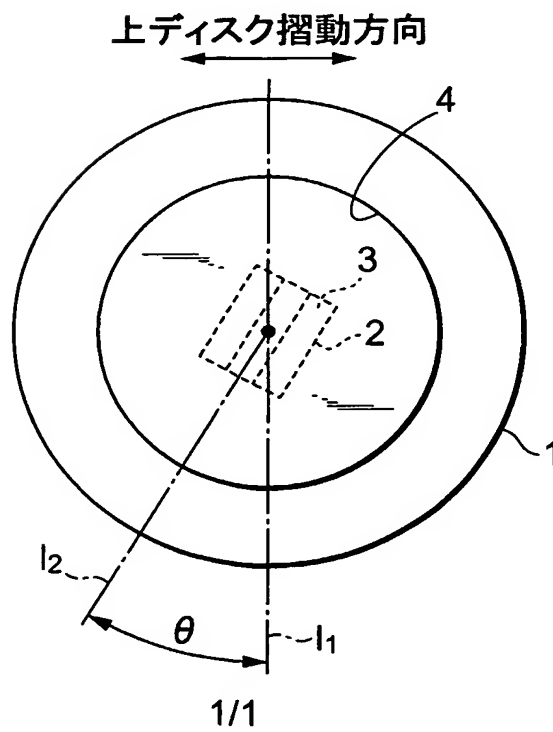


図1B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C10M137/02, 141/10, 169/06// (C10M141/10, 135:18, 137:02) (C10M169/06, 115:08, 137:02) (C10M169/06, 117:02, 137:02) C10N10:02, 30:06, 30:08, 50:10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C10M137/02-137/10, 115/08, 117/02-117/04, 135/18, 141/10, 169/06, C10N10:02, 30:06-30:08, 50:10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1136545 A2 (NSK LTD. et al.), 26 September, 2001 (26.09.01), & JP 2001-335792 A & US 2002/0002119 A1	1-6
X	WO 98/17748 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 30 April, 1998 (30.04.98), & AU 9851211 A & BR 9711936 A & CN 1235631 A & CZ 9901342 A3 & EP 960180 A1 & HU 200000452 A & JP 10-121080 A & KR 2000049192 A & MX 9903591 A	1- 6
X	US 4551258 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 05 November, 1985 (05.11.85), & JP 60-47099 A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 October, 2003 (09.10.03)		Date of mailing of the international search report 28 October, 2003 (28.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-20597 A (Honda Motor Co., Ltd. et al.), 24 January, 1990 (24.01.90), & CA 1332936 C	1-6
X	JP 5-339587 A (NTN Corp.), 21 December, 1993 (21.12.93), (Family: none)	1-6
X	JP 6-100878 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 April, 1994 (12.04.94), (Family: none)	1-6
X	JP 2001-146598 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 May, 2001 (29.05.01), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 137/02, 141/10, 169/06
 //(C10M 141/10, 135:18, 137:02) (C10M169/06, 115:08, 137:02) (C10M169/06, 117:02, 137:02)
 C10N 10:02, 30:06, 30:08, 50:10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 137/02-137/10, 115/08, 117/02-117/04, 135/18, 141/10, 169/06
 C10N 10:02, 30:06-30:08, 50:10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1136545 A2 (NSK LTD et al.), 2001.09.26 & JP 2001-335792 A & US 2002/0002119 A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.10.03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 98/17748 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) , 1998. 04. 30 &AU 9851211 A &BR 9711936 A &CN 1235631 A &CZ 9901342 A3 &EP 960180 A1 &HU 200000452 A &JP 10-121080 A &KR 2000049192 A &MX 9903591 A	1-6
X	US 4551258 A (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) , 1985. 11. 05 &JP 60-47099 A	1-6
X	JP 2-20597 A (本田技研工業株式会社 外1名) , 1990. 01. 24 &CA 1332936 C	1-6
X	JP 5-339587 A (エヌティエヌ株式会社) , 1993. 12. 21 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 6-100878 A (旭電化工業株式会社) , 1994. 04. 12 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2001-146598 A (旭電化工業株式会社) , 2001. 05. 29 (ファミリーなし)	1-6